

SUR UN POINT FAUSSEMENT CONTESTÉ DE L'ŒUVRE DE CHEVREUL, EXISTENCE DE L'ACIDE PHOCÉNIQUE DANS LES HUILES DE MARSOUIN ET DE DAUPHIN. — IDENTITÉ AVEC L'ACIDE VALÉRIANIQUE,

PAR M. ÉMILE ARDRÉ,

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,  
PHARMACIEN-CHEF DE L'HÔPITAL BEAUJON.

Les chimistes étrangers qui, de nos jours, rédigent les ouvrages spéciaux sur les corps gras, font preuve d'une tendance fâcheuse. Ils négligent à peu près complètement l'histoire du développement de cette partie de la chimie organique, exposent à leur convenance les faits les plus anciennement connus et ne paraissent avoir le souci de se reporter aux sources que pour les travaux des auteurs qui sont ou furent leurs contemporains. Ceux des auteurs plus anciens sont devenus « classiques », dit-on souvent, et l'on s'autorise de ce mot pour les exposer à sa guise en les accommodant d'une façon qui n'est pas toujours conforme à la vérité.

La base de nos connaissances sur la constitution chimique des corps gras remonte déjà à plus de cent ans, on la trouve dans l'admirable ouvrage de Chevreul intitulé : « Recherches chimiques sur les corps gras d'origine animale », paru en 1823. L'auteur y a réuni en un corps de doctrine l'ensemble des recherches qu'il poursuivit de 1811 à 1823. Cet ouvrage dont la lecture présente, aujourd'hui encore, un si grand intérêt ne paraît plus guère être consulté par ceux qui rédigent les gros traités « classiques » eux aussi, où les chimistes spécialisés dans l'étude des corps gras ont coutume de se reporter.

La preuve nous en est donnée par une erreur assez importante, qui s'accrédite depuis quelque temps déjà, au sujet de l'acide phocénique que Chevreul découvrit en 1817 dans les huiles des Marsouins et des Dauphins<sup>(1)</sup>. L'existence de cet acide a été mise en doute au cours de ces dernières années par plusieurs auteurs étrangers.

Pendant toute la période où les travaux de notre savant compatriote étaient encore consultés, on a admis sans discussion l'existence de cet acide et l'on affirmait même qu'il est identique avec l'acide valérianique. Un revirement, dont la raison n'apparaît pas, s'est produit depuis quelque temps.

Dans les premières éditions de son ouvrage sur les huiles, graisses et

(1) CHEVREUL, *Mémoires du Muséum d'histoire naturelle*, 1818, t. IV, p. 292.

cires, Lewkowitsch reproduisait l'opinion universellement admise. Dans la cinquième<sup>(1)</sup>, il s'exprime ainsi: «La composition des acides gras de l'huile de dauphin n'a pas été suffisamment étudiée. La présence de l'acide valérianique dans les glycérides est douteuse; il n'est pas impossible qu'on ait pris pour de l'acide valérianique un mélange d'acide butyrique et d'acide caproïque.»

Dans un autre ouvrage anglais, le «Technical Hand-book of oils fats and waxes» de Fryer et Weston (3<sup>e</sup> édit., 1920), les auteurs expriment une opinion semblable et sont plus affirmatifs encore: «Il est très douteux, disent-ils, que cet acide existe dans la nature, bien qu'on ait affirmé sa présence dans les huiles de marsouin et de dauphin. Il est possible qu'on ait eu affaire à un mélange d'acide butyrique et d'acide caproïque<sup>(2)</sup>».

Ce qui rend plus regrettable l'affirmation de ces deux auteurs, c'est que leur ouvrage est un manuel d'enseignement; il comporte deux petits volumes, de 300 pages environ, fort bien rédigés d'ailleurs, et destinés à initier à la chimie des corps gras un grand nombre d'étudiants de langue anglaise.

D'Angleterre, la suspicion jetée sur l'acide phocénique a passé en Allemagne. Dans la quatrième édition du «Handbuch der organischen Chemie» de Beilstein<sup>(3)</sup>, si fréquemment consultée par les chimistes du monde entier, l'identité de l'acide phocénique et de l'acide valérianique, donnée comme un fait certain dans les éditions précédentes, n'est plus envisagée que comme une simple possibilité; toutefois, l'existence de l'acide lui-même n'est pas mise en doute.

La supposition des auteurs anglais est bien peu flatteuse pour Chevreul et peu conciliable avec sa réputation méritée de savant au jugement très sûr et d'expérimentateur habile et soigneux. Ceux qui la font ne se sont certainement pas reportés au remarquable ouvrage où notre illustre compatriote a rassemblé les résultats de ses recherches sur les corps gras d'origine animale. Ils y auraient vu qu'en étudiant les acides entraînés par la vapeur d'eau, contenus dans le beurre de vache, Chevreul réussit parfaitement à séparer les acides butyrique et caproïque, qu'il découvrit, d'ailleurs, en même temps que bon nombre d'autres acides gras. Pourquoi supposer qu'il n'aurait pas pu faire la même séparation sur les acides gras des huiles de marsouin et de dauphin?

Il n'y a pas lieu d'insister sur l'intérêt qu'il y avait à élucider d'une manière indiscutable la question si légèrement mise en litige. Je me suis donc

(1) LEWKOWITSCH, Chemical Technology and Analysis of Oils, and Waxes, 5<sup>e</sup> édition anglaise. Vol. I, p. 152.

(2) FRYER and WESTON, Technical Hand-book of Oils, Fats and Waxes, 1920, 3<sup>e</sup> édition, t. I, p. 37.

(3) BEILSTEIN, Handbuch der organischen Chemie, 4<sup>e</sup> édition, t. II, p. 309.

attaché à vérifier d'abord que l'acide phocénique existe bien (ce qui ne pouvait faire de doute), ensuite qu'il est identique avec l'acide valériannique, ce qui n'avait pas encore été démontré d'une manière absolument certaine par suite d'un concours de circonstances sur lequel je reviendrai à la fin de ce mémoire.

J'avais à ma disposition une petite quantité d'acide isovalérique (acide isopropylacétique) obtenu par synthèse au cours d'un précédent travail<sup>(1)</sup>. Ce produit avait été préparé en faisant agir le gaz CO<sup>2</sup> sur le bromure d'isobutylmagnésium; la constitution en était certaine et il pouvait servir de terme de comparaison.

Grâce à la bienveillante obligeance de M. le professeur Jouhin, j'ai pu avoir une petite quantité d'huile provenant de la tête d'un dauphin capturé dans la Méditerranée. On sait en effet que le tissu adipeux contenu dans la tête des delphinidés, et notamment la proéminence grasseuse qui se trouve placée entre la bouche et l'orifice respiratoire, fournit une huile dont l'indice d'acides entraînaibles par la vapeur d'eau est très élevé, beaucoup plus élevé que pour l'huile de lard. Cette masse adipeuse est si développée chez certaines espèces que les naturalistes leur ont donné des noms rappelant ce caractère, tels le *Delphinus globiceps* et le *Globicephalus melas*. L'huile que j'ai examinée avait été extraite par M. Fillon, directeur du service chimique de l'Office des pêches du Ministère de la Marine; je n'en avais qu'une quantité assez faible, 300 à 400 grammes environ.

M. le professeur L. Simon, du Muséum, possédait dans les collections de son laboratoire divers échantillons d'huile de Marsouin. Ils étaient tous très anciens, mais l'un d'eux, qui était hermétiquement bouché, m'a paru très bien conservé.

J'ai déterminé les principaux caractères physiques et chimiques de ces deux huiles, ils sont consignés dans le tableau suivant :

	HUILE DE TÊTE DE DAUPHIN.	HUILE DE LARD DE MARSOUIN.
Densité.....	$d_0^{15}$ 0,9407	$d_0^{16}$ 0,9318
Indice de réfraction.....	$n_D^{20}$ 1,4615	$n_D^{19}$ 1,4736
Pouvoir rotatoire.....	$[\alpha]_D$ 0° 30'	$[\alpha]_D$ 0° 0'
Indice de saponification.....	276	216-218
Indice d'iode (Hanus).....	71-72	134-135
Insaponifiable p. 100.....	0,70	2,8
Acide phocénique p. 100 (produit brut).	25 à 26	3

(1) E. ANDRÉ. Thèse de doctorat ès sciences, Paris, 1912.

*Extraction de l'acide phocénique.* — Je m'en suis tenu à la méthode de l'entraînement par la vapeur d'eau pour extraire cet acide. Tout d'abord j'ai employé, sans y rien changer, la méthode qu'a indiquée Chevreul. Elle consiste à saturer par la baryte l'eau distillée qui a entraîné l'acide phocénique et à évaporer à siccité la solution étendue de phocénate de baryte ainsi obtenue. Le sel sec est traité ensuite par l'acide phosphorique. Cette méthode est fastidieusement longue; si je l'ai employée, malgré ses inconvénients, c'est pour avoir en mains une petite quantité d'acide phocénique obtenue rigoureusement par le procédé qu'avait suivi l'auteur.

L'huile de tête de Dauphin m'a fourni un excellent rendement; j'ai obtenu 25 à 26 p. 100 de produit brut, quantité qui n'a rien de surprenant étant donné l'indice de saponification extraordinairement élevé de cette huile. Au contraire, l'huile de Marsouin ne m'a fourni que 3 p. 100 d'un acide phocénique qui était moins pur que celui de l'huile précédente. Pour l'obtenir j'ai modifié la préparation de Chevreul en supprimant le passage à l'état de phocénate de baryte et l'évaporation de la grande quantité d'eau que comporte l'extraction de ce sel. Je me suis contenté d'épuiser à trois reprises par l'éther le liquide aqueux provenant de l'entraînement des acides gras par la vapeur, j'ai distillé ensuite les solutions éthérées, séchées sur  $\text{SO}^4\text{Na}^2$  anhydre, pour en retirer l'acide phocénique brut <sup>(1)</sup>.

C'est encore à la bienveillance de M. le Professeur Simon que je dois d'avoir eu à ma disposition une petite quantité d'acide valérianique de la racine de valériane. Un échantillon peu important de cet acide existait au laboratoire de Chimie organique du Muséum, M. Simon a bien voulu s'en priver pour moi, je suis heureux de pouvoir le remercier ici.

J'avais donc en main :

- 1° Un échantillon d'acide isopropylacétique de synthèse;
- 2° Un échantillon d'acide valérianique de la valériane;
- 3° Un échantillon d'acide phocénique de l'huile de tête de Dauphin;
- 4° Un échantillon d'acide phocénique de l'huile de Marsouin (probablement l'huile de lard).

<sup>(1)</sup> Bien que je n'aie pu avoir aucun renseignement précis sur l'origine de l'huile de Marsouin que j'ai utilisée comme matière première, il ne me paraît pas douteux que j'ai eu affaire à de l'huile de lard. L'huile de tête aurait donné un rendement plus élevé en acide phocénique.

J'ai réuni dans le tableau suivant les points d'ébullition de chacun de ces produits :

	ACIDE VALÉRIANIQUE de synthèse.	ACIDE VALÉRIANIQUE de la racine de Valériane.	ACIDE PHOCÉNIQUE de l'huile de tête de Dauphin.	ACIDE PHOCÉNIQUE de l'huile de lard de Marsouin.
Points d'ébullition.	173-176° <sup>(1)</sup>	172-175°	174-176°	170-175° <sup>(2)</sup>
<sup>(1)</sup> 70 p. 100 du produit ont passé entre 173 et 174°. <sup>(2)</sup> 60 p. 100 du produit ont passé entre 171 et 174°.				

Le simple examen des chiffres ci-dessus montre de suite que l'acide phocénique n'est pas, comme le supposent Lewkowitsch, Fryer et Weston, un mélange d'acide butyrique et d'acide caproïque mais qu'il y a les plus grandes chances pour qu'il soit bien un acide particulier, probablement identique avec l'acide isopropylacétique ou valérianique. Pour démontrer cette identité j'ai pensé que la meilleure méthode serait de transformer ces divers acides en un produit cristallisé et d'en prendre le point de fusion; j'ai préparé l'amide de chacun d'eux par la méthode indiquée en 1898 par Ossian Achan <sup>(1)</sup>. Elle consiste à faire arriver lentement les chlorures d'acides dans une solution aqueuse d'ammoniaque très concentrée et refroidie énergiquement. Les amides se séparent cristallisés et sont facilement recueillis par essorage. Les produits bruts sont toujours souillés par du chlorhydrate d'ammoniaque; on les purifie en les faisant recristalliser dans l'acétone. On trouvera dans le tableau suivant les points de fusion des amides valérianiques et phocéniques que j'ai préparés, leur identité apparaît déjà comme certaine au simple examen des chiffres qui y figurent.

	POINTS DE FUSION DES AMIDES.			
	ACIDE valérianique de synthèse.	ACIDE valérianique de la racine de Valériane.	ACIDE phocénique de l'huile de tête de Dauphin.	ACIDE phocénique de l'huile de lard de Marsouin.
Produit brut. . . . .	134-135°	129-131°	128-131°	117-120°
Produit recristallisé dans l'acétone. . .	135-136	134-135	133-134	129-130
Produit recristallisé deux fois dans l'acétone. . . . .	"	"	"	132-133

<sup>(1)</sup> *Berichte d. d. ch. Gesellschaft*, 1898, t. 31, p. 2344.

Pour plus de certitude j'ai mélangé deux à deux les amides purifiés, le point de fusion de ces mélanges a été déterminé. En aucun cas je n'ai observé d'abaissement. J'ai constaté, au contraire, que si l'un des deux constituants du mélange fondait un peu plus bas que l'autre, la tendance était plutôt vers un léger relèvement du point de fusion le plus bas :

Mélanges d'amides.	Points de fusion.
Synthèse + Dauphin.....	134-135°
Synthèse + Marsouin.....	133-135
Synthèse + Valériane.....	134-135
Valériane + Dauphin.....	134-135,5

La démonstration de l'identité de l'acide phocénique et de l'acide valérianique me paraissait après cela, certaine. J'ai tenu cependant à démontrer l'inanité de la supposition faite par les auteurs anglais en soumettant aux mêmes essais que l'acide phocénique le mélange équimoléculaire d'acide butyrique et d'acide caproïque que Chevreul aurait pris, dit-on, pour un acide particulier. L'acide butyrique que j'ai utilisé distillait entre 160 et 162°; j'en ai mélangé une molécule (9<sup>gr</sup>,7) avec une molécule d'acide caproïque (12<sup>gr</sup>,8) distillant entre 204 et 206°. Ce mélange ne possède nullement l'odeur de l'acide valérianique, il a passé à la distillation entre 172 et 206°. J'en ai transformé une partie en amides en suivant rigoureusement la technique qui m'avait servi à obtenir le phocénamide et le valéramide. Le mélange que j'ai obtenu était plus soluble dans l'acétone que le valéramide, il fondait, après purification, entre 84° (fusion commençante) et 90° (fusion complète).

On peut se demander comment il a pu se faire que l'identité des acides phocénique et valérianique, admise pendant plus de soixante ans, ait été brusquement remise en cause et pourquoi certains auteurs sont allés jusqu'à douter de l'existence du premier de ces acides ?

Des recherches bibliographiques minutieuses m'ont permis de trouver la réponse à la première de ces deux questions. L'acide valérianique, découvert en 1829 par Pentz <sup>(1)</sup>, identifié en 1830 comme un acide particulier par Grote <sup>(2)</sup>, qui lui donna le nom qu'il a conservé, ne fut sérieusement étudié qu'en 1833 par Tromsdorff <sup>(3)</sup> qui ne songea même pas qu'il pouvait avoir une parenté quelconque avec l'acide découvert par Chevreul dans les huiles de Marsouin et de Dauphin.

En 1842 Chevreul <sup>(4)</sup> présenta à l'Académie des Sciences un travail sur

<sup>(1)</sup> BRANDES, *Archiv. des Apotheker-Vereins*, 1829, t. 28, p. 337.

<sup>(2)</sup> *Jahresbericht über die Fortschritte d. phys. Wiss. von J. BERZELIUS*, 1832, t. 11, p. 225.

<sup>(3)</sup> *Ann. d. Pharm.*, 1833, t. 6, p. 176.

<sup>(4)</sup> *C. R.*, 1842, t. 14, p. 784.

la composition de la cire de laine dans laquelle il avait trouvé un acide entraînable à la distillation par la vapeur d'eau et dont les propriétés lui parurent très voisines de celles de l'acide phocénique. Voici ce qu'il dit à son sujet : « Je compte l'étudier comparativement : 1° avec l'acide phocénique pour savoir si ces deux acides sont identiques; 2° avec l'acide valérianique qui paraît, d'après les propriétés qu'on lui a attribuées, avoir de grands rapports avec l'acide phocénique; 3° enfin avec un acide provenant de la putréfaction des matières azotées que j'ai signalé il y a plus de vingt ans et dont je possède aujourd'hui des sels en cristaux volumineux. »

L'étude annoncée par Chevreul n'a jamais paru et tous ceux qui furent tentés de l'entreprendre par la suite, Dumas en 1843<sup>(1)</sup>, Berthelot en 1854<sup>(2)</sup>, ne firent qu'effleurer le sujet par déférence pour un savant dont le nom jouissait d'une autorité universelle.

Telles sont les circonstances qui firent que l'identité des acides phocénique et valérianique n'était pas encore absolument certaine. Il n'est pas impossible qu'elles aient contribué à faire naître l'opinion erronée des chimistes anglais sur l'existence même du premier de ces acides. Il est certain cependant que ce sont leurs préférences personnelles qui les ont poussés à le rayer de la liste des acides gras, car il gêne beaucoup les partisans de la théorie d'après laquelle il n'existerait dans la nature que des acides gras à nombre pair d'atomes de carbone. L'alignement serait parfait dans la série des acides saturés depuis C<sup>4</sup> (acide butyrique) jusqu'à C<sup>22</sup> (acide behénique) si l'acide phocénique, irrégulier à la fois par sa structure arborescente et par son nombre impair d'atomes de carbone n'existait pas. Lewkowitsch et après lui Fryer et Weston n'ont pas hésité à le faire rentrer dans l'ordre. Ils ont commencé par aligner sa formule, en donnant dans leurs traités les propriétés de l'acide valérique normal. Ils ajoutent ensuite que cet acide n'a jamais été rencontré dans un produit naturel, ce qui est exact, et ils concluent que Chevreul a dû prendre un mélange équimoléculaire de deux termes successifs de la série pour une espèce chimique nouvelle.

Il ne sert à rien de torturer les faits pour les obliger à entrer dans le cadre de nos théories; l'existence de l'acide phocénique est un fait et il n'est pas en notre pouvoir de le supprimer. Dernièrement, deux chimistes anglais Bolton et Hewer croient l'avoir retrouvé dans une huile d'origine végétale fournie par la graine d'un arbre du Brésil, l'Andirobinha ou Mapia, dont la détermination botanique n'est pas encore faite d'une manière certaine.

Les acides gras à nombre impair d'atomes de carbone sont considérés avec méfiance depuis que le chimiste allemand Heintz, qui croyait en avoir

(1) *C. R.*, 1843, t. 14, p. 1337.

(2) *Ann. Chim. Phys.* (3), t. 41, p. 253.

isolé un certain nombre (acide margarique  $C^{17}$ , acide cétinique  $C^{15}$ , acide cocinique  $C^{13}$ ), dut reconnaître qu'ils étaient tous constitués par des mélanges. Pendant plus de soixante ans, cet insuccès a fait croire à l'inexistence de ces acides dans la nature. Il convient de se garder des jugements trop absolus; de nos jours plusieurs chimistes ont isolé un acide en  $C^{17}$ , l'acide daturique, dont l'existence paraît établie sur des preuves assez certaines. Tout dernièrement, M. le Professeur Gascard, de Rouen, et son élève, M. Damoy <sup>(1)</sup>, ont retiré de la cire d'Abeille une très belle série d'acides saturés à chaîne droite et à nombre impair d'atomes de carbone allant de  $C^{25}$  à  $C^{31}$  inclus; enfin deux autres chimistes français, MM. Langlais et Goby <sup>(2)</sup>, ont reconnu tout récemment la présence des acides pélar-gonique  $C^9$ , undécylique  $C^{11}$  et tridécylique  $C^{13}$  dans l'essence concrète d'iris.

<sup>(1)</sup> G. DAMOY, Thèses de l'Université de Paris (pharmacie), 1924.

<sup>(2)</sup> *Bull. Soc. Chim.* (4), t. 35, p. 1307.